

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 02-264268

(43)Date of publication of application : 29.10.1990

(51)Int.Cl.

G03G 9/113

(21)Application number : 01-084113

(71)Applicant : CANON INC

(22)Date of filing : 04.04.1989

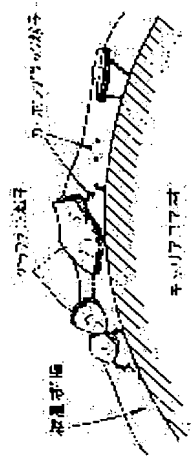
(72)Inventor : IKEDA TAKESHI

(54) CARRIER FOR ELECTROPHOTOGRAPHY

(57)Abstract:

PURPOSE: To decrease the spent state of a toner by coating the carrier with a resin dispersed with a graphite specified in grain size and a conductive carbon black.

CONSTITUTION: The carrier is coated with the resin dispersed with the graphite powder having 0.1 to 5.0 μ m grain size and the carbon black powder sized $\leq 0.1\mu$ m. The carbon black connects the graphite and the graphite or the graphite and a core material to form microconductive paths and, therefore, the sufficient durability and wear resistance are imparted to the coating layer while the surface resistance is lowered by a relatively small amt. of the mixed system composed of the graphite and the carbon black. The spent state of the toner is prevented in this way and the images having the good quality are obtd. over a long period of time.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

平2-264268

⑮ Int. Cl.⁵

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 平成2年(1990)10月29日

G 03 G 9/113

7144-2H G 03 G 9/10 3 6 1

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全7頁)

⑭ 発明の名称 電子写真用キャリア

⑰ 特 願 平1-84113

⑱ 出 願 平1(1989)4月4日

⑲ 発 明 者 池 田 武 志 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内
⑳ 出 願 人 キヤノン株式会社 東京都大田区下丸子3丁目30番2号
㉑ 代 理 人 弁理士 豊田 善雄 外1名

明 細 書

1. 発明の名称

電子写真用キャリア

2. 特許請求の範囲

粒径が、0.1～5.0 μ mのグラファイトと粒径が、0.1 μ m以下の導電性カーボンブラックを分散させた樹脂により被覆されていることを特徴とする電子写真用キャリア。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は、トナーとともに静電荷像現像剤を構成するキャリアに関する。

〔従来の技術〕

電子写真法として米国特許第2,297,591号明細書、特公昭42-23910号公報及び特公昭43-24748号公報等に種々の方法が記載されているが、これらの方法は、いずれも光導電層に原稿に応じた光像を照射することにより静電潜像を形成し、次いで該静電潜像上にこれとは反対の極性を有するト

ナーと呼ばれる着色微粉末を付着させて該静電潜像を現像し、必要に応じて紙等の転写材にトナー画像を転写した後、熱、圧力あるいは溶剤蒸気等により定着し複写物を得るものである。

該静電潜像を現像する工程は、潜像とは反対の極性に帯電せしめたトナー粒子を静電引力により吸引せしめて静電潜像上に付着させるものであるが、一般にかかる静電潜像をトナーを用いて現像する方法としては大別してトナーをキャリアと呼ばれる媒体に少量分散させたいわゆる二成分系現像剤を用いる方法と、キャリアを用いることなくトナー単独使用のいわゆる一成分系現像剤を用いる方法とがある。

一般にかかる二成分系現像剤を構成するキャリアは導電性キャリアと絶縁性キャリアに大別される。

導電性キャリアとしては通常酸化または未酸化の鉄粉が用いられているが、この鉄粉キャリアを成分とする現像剤においてはトナーに対する摩擦帯電性が不安定であり、また現像剤により形成さ

れる可視像にカブリが発生する欠点がある。すなわち現像剤の使用に伴い、鉄粉キャリア粒子の表面にトナー粒子が付着するためキャリア粒子の電気抵抗が増大してバイアス電流が低下し、しかも摩擦帯電性が不安定となり、この結果形成される可視像の画像濃度が低下しカブリが増大する。

また、絶縁性キャリアを用いた従来の現像剤においても、粒子間の衝突、又粒子と現像機械との衝突等の機械的衝突又はこれらによる発熱によって、トナー粒子の一部はキャリア粒子の表面に物理的に付着して膜を形成する、すなわちスベント化する性質がある。このような事態となると、キャリア粒子表面上にトナー材の膜が徐々に蓄積され、キャリア粒子とトナー粒子との間の摩擦帯電がトナー同士の摩擦帯電に置換されてしまい、現像剤全体の摩擦帯電特性が劣化し、ひいてはコピー画像の地肌部にトナーが多数付着するという所謂地汚れの現象が生じ、コピー品質が低下することとなる。また、キャリア表面に対するトナー膜の形成がひどくなると現像剤全体を交換しなけ

ればならなくなり、コスト増につながる欠点となっている。

このようなスベント化を防止するため、従来よりキャリア表面に種々の樹脂をコートする方法が提案されているが、十分満足のいくものは得られていない。

例えば、四フッ化エチレン共重合体等のフッ素系樹脂をコートしたキャリアは臨界面張力が低いためトナーのスベント化は起こりにくい、成膜性が悪くキャリア芯材を充分均一に覆うことができず安定した帯電特性が得られない。また、芯材との接着性も弱く、耐摩耗性に不満足である。さらに、その帯電系列との関係から、フッ素系樹脂コートキャリアは、負帯電性トナーにおいては充分な帯電能力を持ち得ない。

一方、スチレン・メタクリレート共重合体等のアクリル系樹脂でコートされたキャリアは、成膜性が良好でキャリア芯材との接着性も強く、耐摩耗性に優れており、前述のフッ素系樹脂と混合して使用されたり単独で使用される。しかしなが

ら、このアクリル系樹脂は臨界面張力が比較的高いため、繰返しの使用に際してはやはりトナーのスベントが起こり易く、現像剤の寿命に若干問題がある。また、その成膜性の良さのためにキャリアが高抵抗化し易く、そのため、トナーのチャージアップによりキャリアからのトナー離れが悪くなり易い。

さらに、この様にトナーがキャリアから離れづらくなった状態で現像を長時間続けていると、上述のトナーによるキャリアのスベント化が一層促進されることとなり好ましくない。

また、キャリアがあまりに高抵抗すぎる場合、画像濃度の低下ベタ部中間調の再現性の劣化、或は、感光体上へキャリアが現像されてしまい感光体をキズつけたり、画像上にキャリアが付着してしまうことがある。

この様な問題を解決するために、従来から、導電性微粒子をキャリアコート樹脂中に分散させ、抵抗をコントロールする試みがなされている。例えば、特公昭53-6535号公報では、 $0.1\mu\text{m}$ 以下の

導電性微粒子を添加することが示されているし、他にも特開昭54-7143号公報等多数検討されている。しかしながら、これらの提案の方法において、未だ改良の余地のある点は、低抵抗化のために必要十分な量の導電性微粉を添加すると1.コア材と樹脂の密着性が低下する、2.摩擦帯電能が低下する(特に高湿下で)という問題点である。

[発明が解決しようとする課題]

以上のような現状の問題点に鑑み、本発明の目的とするところは、以下の点を解決することにある。

本発明の第1の目的は、トナーのスベント化の少ない樹脂コートキャリアを提供することにある。

本発明の第2の目的は、チャージアップしにくい樹脂コートキャリアを提供することにある。

本発明の第3の目的は、繰り返しの使用に際しても安定した帯電特性を有する樹脂コートキャリアを提供することにある。

本発明の第4の目的は、耐摩耗性に優れた樹脂

コートキャリアを提供することにある。

[課題を解決するための手段及び作用]

先述の目的を達成するために、本発明は、 $0.1 \sim 5.0 \mu\text{m}$ の粒径のグラファイト粉末及び $0.1 \mu\text{m}$ 以下のカーボンブラック粉末を分散させた樹脂によりコーティングされたことを特徴とするキャリアを提供するものである。

本発明にグラファイトを用いるのは、グラファイトが

- ① 鱗片状である
- ② 滑性に優れている
- ③ 導電性が高い

という性質を有することが、先述の樹脂コートキャリアにおけるトナースペント化のメカニズムに対して有効だからである。

すなわち、鱗片状グラファイトが表面にあるため、その滑性によりトナーは付着しにくく、また、たとえ付着（スペント化）しても、へき開性の高い鱗片状であることにより容易に剥れるため、常に新規な面が出易い。また、その導電性の

ゆえにキャリア表面にチャージが蓄積しにくく、トナーのキャリア離れが促進されるからであると考えられる。

しかしながら、コートキャリアの表面抵抗を下げるという目的に対しては、未だ改良の余地がある。すなわち、グラファイトそれ自体は、導電性の高い物質であるが、粒径が比較的大きく、コート剤としての抵抗を十分下げるには、グラファイト単独では、相当量の添加を必要とする。ところが、多量のグラファイトの添加は、樹脂のコア材との密着性を低下せしめるために、キャリアコート剤としては、不適当である。これは、グラファイトに限らず、粒径の極めて小さい導電性のカーボンブラックの場合も同様であり、さらに、カーボンブラックは多量の添加によりトナーとの摩擦帯電能が低下する傾向にあり、この現象は特に高温下で顕著となる。

本発明の目的は、粒径が比較的大きく、前述の①、②、③の性質のうち、特に①、②を有するグラファイトと、グラファイトの③の性質を少量の

添加量で引き出すための粒径の極めて小さい導電性のカーボンブラックの混合系により初めて達成されるものである。

本発明の概念図を第1図に示す。グラファイトとカーボンブラックの比較的小量の混合系で、表面抵抗を下げながら、コート層として十分な耐久性、耐摩耗性を有する理由は、カーボンブラックがグラファイトとグラファイトまたは、グラファイトとコア材を連結し、ミクロ的な導電路を形成するからではないかと考えている。

また、用いるグラファイトの粒径は、大きいほど、上記①、②の性質が顕著であり、本発明の効果が大きい。逆に、コート樹脂中への均一な分散が困難となり、コート樹脂への添加剤としては不適となる。このためグラファイトの粒径は、 $0.1 \mu\text{m}$ 以上 $5.0 \mu\text{m}$ 以下であることが必要であり添加量にもよるが好ましくは、 $0.1 \mu\text{m} \sim 3.0 \mu\text{m}$ である。

また、滑性に優れていることから、用いるグラファイトは摩擦係数 0.3 以下の粒子形状であるこ

とが必要である。さらに先述の高い導電性を望むために、比電気抵抗は、 $2 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下、好ましくは $1 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下のグラファイトが良い。

一方、用いるカーボンブラックの粒径は、逆に $0.1 \mu\text{m}$ 以下であることが必要である。また、高い導電性が望まれるためにグラファイトと同様に、比電気抵抗は $2 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下好ましくは $1 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下のカーボンブラックが良い。

グラファイトとカーボンブラックの混合比率は、グラファイトの比率が $99 \sim 10$ 重量%、好ましくは $97 \sim 30$ 重量%、より好ましくは $95 \sim 50$ 重量% である。 99 重量% 以上では、先述のグラファイトの性質①、②に基づく効果は十分得られるものの、キャリアコート材としての低抵抗化は十分ではない。一方、 10 重量% 以下では、グラファイト特有の性質①、②に基づく効果が得られない。

一方、コート樹脂に対するグラファイトとカーボンブラック混合粉末の添加量は、樹脂に対して $0.1 \sim 30$ 重量%、好ましくは $0.5 \sim 20$ 重量% である。 0.1 重量% 以下では本発明の効果が顕著でな

く、30重量%以上では、本発明の特徴のひとつであるコート膜の耐久性、耐磨耗性が十分でなくなる。

グラファイトとカーボンブラック混合粉末を添加する樹脂としては、一般にキャリアのコート樹脂として用いられているものが使用できる。例えば天然樹脂、ポリオレフィン樹脂・ポリビニル、ポリビニリデン樹脂、フルオロカーボン樹脂、ポリアミド樹脂、ポリエステル樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリカーボネート樹脂、フェノール樹脂、アクリル樹脂、メラミン樹脂、アミノ樹脂、エポキシ樹脂等及びこれらの混合物等である。

本発明に用いられるキャリア芯材としては、鉄粉、フェライト等の一般のものが使用され、その粒径は、10~1000 μ m、好ましくは20~200 μ mが適当である。

本発明によるコート材のコート量は、キャリア芯材に対して、コート材固型分が0.1-20重量%（好ましくは、0.5~10重量%）である。0.1重量%未満では、コートによる効果が不十分であり、

20重量%を超える場合は、本発明のグラファイトとカーボンブラック混合粉末の効果が不十分となる。

上記のキャリア芯材の表面を前述のグラファイトとカーボンブラックの混合粉末の添加された樹脂で被覆する方法としては、該樹脂を溶剤中に溶解もしくは懸濁せしめ、さらに、グラファイト粉末とカーボンブラック粉末を所定の割合で混合した粉末を添加し、分散機にて充分分散させ、スプレー等の一般的な方法で塗布させることができる。

【実施例】

実施例1

以下に示す様な処方のコート液を作成し、キャリア芯材にコートし、コートキャリアを得た。

（以下余白）

コート液

④ バインダー樹脂 （モノマー比）	スチレン-メチルメタクリレート-2エチルヘキシルアクリレート（45：35：20）20%キシレン溶液
⑤ グラファイト	平均粒径=2.0 μ m, 比電気抵抗=0.04 Ω ・cm, 摩擦係数=0.025
⑥ 導電性カーボン ブラック	平均粒径=0.02 μ m, 比電気抵抗=0.12 Ω ・cm
④/⑤（重量比）	80/20 重量比
④+⑤/⑥の固形分	2.5/100 重量比

キャリア

キャリア芯材質	球形フェライト
キャリア芯材粒径	50 μ m
コート量（コート液固形分/芯材）	2/100 重量比

なお、上記コート液は、④、⑤、⑥を所定の比率で混合し、ボールミルポットで24時間分散して

作成した。また、キャリア芯材へのコートは、流動床を用いたスプレー法により行なった。

このキャリアと、キャノン製フルカラーコピーCLC-1用のマゼンタトナーを湿度/湿度がN/N（23℃/60%）、H/H（32.5℃/85%）、L/L（15℃/10%）の各環境下においてトナー濃度8%で混合し現像剤を作成した。この現像剤の帯電量は、表-1に示す通りであった。この現像剤を用い、CLC-1機においてN/N、H/H、L/Lの各環境で実機画像出しを行なったところ、十分な濃度の、高精細な画像が得られた。

さらに、上記現像剤をCLC-1用現像器に投入し、画像出しを行なわないで、スリーブのみを回転させる外部空回転器により、L/L環境下で4時間空回転耐久を行ない、L/Lにおけるチャージアップ、およびキャリア劣化のシュミレート耐久とした。この空回転耐久後の現像剤の入った現像器でCLC-1で画像を出したところ、初期とほとんど変わらない濃度1.3以上の高濃度の高精細画像が得られ、L/Lにおけるチャージアップが防止で

き、かつ、キャリアのトナースペント等に劣化もないことがわかった。さらに、このL/L 空回転耐久後の現像剤から、キャリアのみを分離し、再び新規なトナーと混合して帯電量を測定したところ、表-1に示される様に、耐久前とほとんど変わらぬ値を示した。このことから、キャリアのトナースペント等による耐久劣化がないことがわかった。

比較例 1

実施例 1 におけるコート液の処方において、㊸のグラファイトと㊹のカーボンブラックを除き、㊺のみにした以外は、ほぼ実施例 1 と同様の方法でコートキャリアを得た。実施例 1 と同様の方法で評価したところ、L/L 空回転耐久後のCLC-1での画像は、濃度が0.95と低くなっていた。また、分離後キャリアによる帯電量も $-10.5\mu\text{C/g}$ と初期の約1/2に低下しており、何らかのキャリア劣化が生じていることがわかった。

比較例 2

実施例 1 におけるコート液処方において、㊸の

グラファイトのみを除くこと以外、ほぼ実施例 1 と同様にしてコートキャリアを得た。

その性能は表-1に示される様に、比較例 1 とほとんど同等であり、空回転耐久の結果も比較例 1 とほぼ同等であり、カーボンブラックのみの添加の効果が不十分であることがわかった。

比較例 3

比較例 2 において、カーボンブラックの添加量を樹脂固形分に対して10重量%添加に変えて、同様にキャリアを作成した。このキャリアを用いて、実施例 1 と同様の評価をしたところ、表-1に示す様に、高温高湿下での現像剤の帯電量が低下し、H/Hでの実機画像出しにおいても、若干カブリが目立ち、耐久5000枚で機内への飛散が目立つようになってしまった。

実施例 2

以下に示す処方により、実施例 1 と同様の方法でコートキャリアを得た。

コート液

㊸ バインダー樹脂 (モノマー比)	スチレン-メチルメタクリレート/フッ化ビニリデン-テトラフルオロエチレン(75:25)=40/60, トルエン-NEK(1:1) 20% 溶液
㊹ グラファイト	平均粒径 $=1.5\mu\text{m}$, 比電気抵抗 $=0.025\Omega\cdot\text{cm}$, 摩擦係数 $=0.094$
㊺ 導電性カーボン ブラック	平均粒径 $=0.03\mu\text{m}$, 比電気抵抗 $=0.09\Omega\cdot\text{cm}$
㊸/㊹(重量比)	90/10 重量比
㊸+㊹/㊺の固形分	5/100 重量比

キャリア

キャリア芯材質	球形フェライト
キャリア芯材粒径	$72\mu\text{m}$
コート量(コート 液固形分/芯材)	3/100 重量比

このキャリアと、キャノン製NP4835用赤トナーとをトナー濃度8%の割合で混合し、現像剤を得た。この様にして作成した現像剤に関して、現像器及び複写機を、NP4835を用いる以外は、ほぼ実施例 1 と同様の評価をした。

その結果、NP4835のN/N, H/H, L/Lの各環境下での画像は、いずれも濃度1.2以上でカブリ、トビチリのない高精細な画像が得られた。また、NP4835の現像器による4時間のL/L空回転耐久後の画像も良好であり、この耐久後の現像剤から、キャリアのみを分離して新たに作成した現像剤の帯電量は、表-1に示す様に、初期の値とほとんど差がなかった。

比較例 4

実施例 2 におけるコート液の処方において、㊸のグラファイトと㊹のカーボンブラックを除き、㊺のみにした以外は、同様の方法でコートキャリアを得た。このキャリアを用いて実施例 2 と同様の評価を行なったところ、L/L空回転耐久後のNP4835の画像は、濃度が0.85と低くなっていた。

また、分離後キャリアによる新規現像剤の帯電量も、新規キャリアによる帯電量の約2/3に低下しており、キャリア劣化が生じていることがわかった。

比較例 5

実施例 2 におけるコート液の処方において、④のグラファイトのみを除き⑤のカーボンブラックのみを、④のバインダー固形分 100 部に対して 5 部（④／⑤＝5/100 重量比）にしたものを用い同様の方法でキャリアを作成した。

このキャリアを用いて、実施例 2 と同様に現像剤を作成し、帯電量を測定したところ、 $+2.8\mu\text{C/g}$ しかなかった。このキャリア表面を電子顕微鏡にて観察したところコート材が均一にコートされておらず、相当部分が、芯材が露出していることが判明した。

比較例 6

実施例 2 におけるキャリア芯材（球形フェライト、 $72\mu\text{m}$ ）に対し、コートをほどこさないキャリアを用いて、実施例 2 と同様の現像剤を作成し、

各環境における帯電量を測定したところ、表-1の様に、低い値しか得られなかった。

表-1

	帯 電 量 ($\mu\text{C/g}$)			
	N/N	H/H	L/L	L/L 空回 転耐久後 のキャリアを分 離して新規 トナーと混合
実施例 1	-20.5	-18.5	-22.8	-20.8
比較例 2	+22.3	+19.8	+22.7	+18.5
~ 2	-20.1	-18.2	-23.0	-12.8
~ 3	-18.5	-9.2	-22.1	-15.5
~ 4	+13.5	+12.0	+13.9	+9.0
~ 5	+2.8	—	—	—
~ 6	+2.3	+1.6	+2.0	—

(以下余白)

実施例 3

コート液

④ バインダー樹脂 (モノマー比)	N-パーフロロオクチルスルホニル-N-メチルアミノエチルメタクリレート (20) メチルメタクリレート (60) スチレン (20) 共重合体の MEK 10% 溶液
⑤ グラファイト	平均粒径 = $1.5\mu\text{m}$, 比電気抵抗 = $0.025\Omega \cdot \text{cm}$, 摩擦係数 = 0.094
⑥ 導電性カーボン ブラック	平均粒径 = $0.02\mu\text{m}$, 比電気抵抗 = $0.12\Omega \cdot \text{cm}$
④／⑥ (重量比)	85/15 重量比
④ + ⑤／⑥の固形分	1.5/100 重量比

キャリア

キャリア芯材質	球状酸化鉄粉
キャリア芯材粒径	$100\mu\text{m}$
コート量 (コート液固形分／芯材)	2/100 重量比

上記処方により、実施例 1 と同様の方法でコートキャリアを得た。

このキャリアとキャノン製 NP-5500 用トナーを混合し（トナー濃度 2%）現像剤を作成したところ、その帯電量は、 $-7.8\mu\text{C/g}$ であった。この現像剤を用いて NP-5500 で 20 万枚の画像出しを行ったところ、初期と変わらぬ良好な画像が得られた。この耐久後のキャリアを分離して新規トナーと混合し、帯電量を測定したところ、 $-7.5\mu\text{C/g}$ であり初期とほとんど変わらなかった。

比較例 7

実施例 3 において、④と⑥を除いたキャリアを作成し同様の評価をしたところ、耐久 20 万枚後のキャリアを用いて作成した新規現像剤の帯電量と、全く初期の現像剤の帯電量は、 $-5.8\mu\text{C/g}$ / $-8.1\mu\text{C/g}$ であり、耐久による低下が認められた。

【発明の効果】

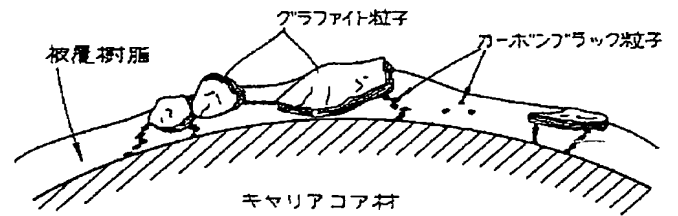
以上説明した様に、本発明のキャリアはトナー

のスペント化を防止し、良質の画像を長期間提供
することができる。

4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明の概念図である。

出願人	キヤノン株式会社
代理人	豊田 善雄
〃	渡辺 敬介



第1図